

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-106848
(43)Date of publication of application : 08.04.1992

(51)Int.CI. H01J 31/15
C09K 11/00
C09K 11/54

(21)Application number : 02-222492 (71)Applicant : ISE ELECTRONICS CORP
(22)Date of filing : 27.08.1990 (72)Inventor : NAKANISHI MASAYUKI

(54) PHOSPHOR FOR FLUORESCENT DISPLAY TUBE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a fluorescent plane having proper luminance of luminescence and service life and high resistance to environments by mixing a ZnO:Zn phosphor with a phosphor which is the one whose surface is coated with at least one of W, Mo, V, and their oxides.

CONSTITUTION: A phosphor mixture prepared by mixing a ZnO:Zn phosphor which is excited and emits light by radiation of low speed electron beam with a phosphor which is the ZnO:Zn phosphor whose surface is coated with at least one of W, Mo, V, and their oxides is used. The addition amounts of the additives of the phosphor to which the additives adhere are, for example 0.1-50wt.%, and the mixing ratio of the phosphor to the non-coated phosphor is preferably 0.1-70wt.%. Consequently, basic luminance of the luminescence is improved and a long life is maintained and the storing properties at high temperature are improved as well.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報 (A) 平4-106848

⑬ Int. Cl. 5

H 01 J 31/15
C 09 K 11/00
11/54

識別記号

CPH

府内整理番号

E 6722-5C
G 7043-4H
7043-4H

⑭ 公開 平成4年(1992)4月8日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全3頁)

⑮ 発明の名称 萤光表示管用蛍光体

⑯ 特願 平2-222492

⑯ 出願 平2(1990)8月27日

⑰ 発明者 中西 優行 三重県伊勢市上野町字和田700番地 伊勢電子工業株式会社内

⑰ 出願人 伊勢電子工業株式会社 三重県伊勢市上野町字和田700番地

⑰ 代理人 弁理士 山川 政樹 外3名

明細書

1. 発明の名称

萤光表示管用蛍光体

2. 特許請求の範囲

(1) 低速電子線の射突により励起発光するZnO : Zn蛍光体と、該ZnO : Zn蛍光体粒子の表面にW, Mo, Vおよびこれらの酸化物から選択された少なくとも一種類を付着させた蛍光体とを混合させたことを特徴とする萤光表示管用蛍光体。

(2) 請求項1において、W, Mo, Vおよびこれらの酸化物から選択された少なくとも一種類を付着させたZnO : Zn蛍光体は、未付着のZnO : Zn蛍光体に対して0.1~70wt%混合させたことを特徴とする萤光表示管用蛍光体。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、萤光表示管などの萤光面などに適用される萤光表示管用萤光体に関するものである。

[従来の技術]

陰極線管などで用いられている電子を高速で加速する高速電子線用萤光体に対して萤光表示管などで用いられる比較的低速の電子線で発光させる低速電子線用萤光体は、これを励起発光させる場合の電子線の侵入深さは数Å~数十Å程度と言われており、粒径数μmの萤光体に対して発光に寄与する部分は表面の極僅かの部分である。

[発明が解決しようとする課題]

本来、低速電子線用萤光体は、前述したように極表面で発光するため、微量の汚染でも発光輝度に影響を及ぼすことは、前述の説明からも推測ができる。例えば一種の汚染として次のようなことが考えられる。すなわち製造工程中あるいは表示管を管球化した後でも残留しているH₂O, CO₂などのガスが高温中の保管などの原因により、加熱、放出され、萤光体表面に吸着し、発光輝度の低下および輝度のばらつきを増大させるなどの問題が生じる。

このような問題を改善する一方策としては、次のような萤光体の処理方法が提案されている。す

なわち $ZnO : Zn$ などの蛍光体に種々の方法で W, Mo, V およびその酸化物から選ばれた少なくとも一種の物質を付着させることにより、前述した汚染物質から蛍光体を保護させている（特開昭58-40746号公報）。

しかしながら、前述した提案は、高温放置での発光輝度低下を確実に抑えられるものの次に示すような問題があった。

(1) すなわち前述した添加方法では、高温放置特性に関して十分な効果を得るのに蛍光面全体にわたって添加されるため、発光に寄与しない異物が蛍光体表面を覆い、基本的な発光輝度が低くなってしまう。

(2) 前述した添加物が蛍光体に付着していることに起因して蛍光体の寿命が短くなる。

ここで前記(2)の理由に関しては、明らかではないが、本発明者らは、次のように考える。

すなわち前記添加物の一つである WO_3 は酸化-還元を活発に行う極めて活性な材料であるが、このような材料は一種の吸着剤として作用する反

面、蛍光体（特に $ZnO : Zn$ ）に対しても酸化、還元作用を起こすことが考えられる。例えば $ZnO : Zn$ の場合、 Zn と O の比は、ある最適な割合があるものと考えられ、これが WO_3 などを添加することによって ZnO の酸素を奪い、組成ずれを引き起こし、劣化に至らしめることが原因として考えられることの一つである。

〔課題を解決するための手段〕

このような課題を解決するために本発明による蛍光表示管用蛍光体は、低速電子線の射突により励起発光する $ZnO : Zn$ 蛍光体と、該 $ZnO : Zn$ 蛍光体粒子の表面に W, Mo, V およびこれらの酸化物から選択された少なくとも一種類を付着させた蛍光体とを混合させた蛍光体を用いたものである。また、本発明による蛍光表示管用蛍光体は、 W, Mo, V およびこれらの酸化物から選択された少なくとも一種類を付着させた $ZnO : Zn$ 蛍光体は未付着の $ZnO : Zn$ 蛍光体に対して 0.1 ~ 70 wt% の範囲で混合させたものである。

〔作用〕

本発明においては、未添加の $ZnO : Zn$ 蛍光体を残すことによって基本的な発光輝度を改善させるとともに寿命の確保および高温放置特性の改善が両立される。

〔実施例〕

以下、本発明の実施例を詳細に説明する。

平均粒径 $3 \mu m$ の $ZnO : Zn$ 蛍光体に平均粒径 $1 \mu m$ 以下に粉碎された WO_3 を蛍光体に対して 1 wt% 付着させた WO_3 付着蛍光体を用意する。次に WO_3 が付着されていない蛍光体に WO_3 を付着させた蛍光体をそれぞれ 0, 10, 30, 50, 70, 100 wt% 混合した蛍光体を作製した。これらの蛍光体に電解質として硝酸アルミニウムを加え、IPA に溶かし込んだものを電着液とした。ここで電着法とは、電気泳動法による蛍光体の付着方法であり、蛍光面はこの方法により、前記作製した全ての蛍光体を約 $40 \mu m$ に統一して形成した。また、特性の評価方法は、24時間点灯した後の初期輝度と、さらに 85

℃, 500 時間高温放置した後の輝度との変化率を測定することにより行った。

この実験結果によれば、下記表-1 に示すように前記添加物の一種である WO_3 を 1 wt% 付着させた蛍光体を、付着させていない蛍光体に対して約 70 wt% 混合した付近で高温放置特性がほぼ飽和しており、また、輝度に関しても 10 数% の低下で抑えられ、寿命に関しては改善効果が認められることから、蛍光体に対する WO_3 の付着量が 1 wt% の場合、未付着の蛍光体との混合割合は、約 70 wt% までが添加する量として好ましいと考えられる。また、発光輝度を低下させずに WO_3 付着蛍光体を添加し、高温放置特性を改善するには未付着の蛍光体との混合割合は 30 wt% 付近が好ましいと考えられる。

表-1

混合量 (wt%)	0	10	30	50	70	100
初期 輝度	256	255	251	242	224	176
高温放置による輝度低下率 (%)	-52	-39	-23	-12	-6	-4
点灯1 万時間 での輝度低下率 (%)	-18	—	-25	—	-40	-69

なお、基本的に蛍光体に付着せるWO₃の量は、今回1wt%で実験を行ったが、この量を増加させると、未付着の蛍光体との混合量を減少できることは明らかであるが、逆にWO₃の付着量を減少させると、高温放置特性を保持するために未付着の蛍光体の割合が減少するため、初期輝度とともに寿命特性が不利になり、本実施例の効果が減少する。したがって蛍光体に付着させたWO₃の量と、未付着の蛍光体に対するWO₃付着蛍

光体の量との混合割合の間には、その最適値に負の相関関係があることが分かるが、本実施例では、添加物を付着させた蛍光体の添加物の付着量は、例えば0.1wt%以上50wt%以下で、この蛍光体と添加物未付着の蛍光体との混合割合は、未付着の蛍光体に対して0.1wt%以上70wt%以下とし、輝度および寿命を確保するためには、少なくとも未付着の蛍光体を30wt%以上残すことが必要となる。なお、電着方法によるWO₃付着蛍光体の形成において、その混合量に相当した量がWO₃未付着の蛍光体に混ざって形成されていることを電子顕微鏡にて確認している。

なお、前述した実施例においては、ZnO:Zn蛍光体粒子の表面にW、Mo、Vおよびこれらの酸化物から選択された少なくとも一種類を付着させる蛍光体としてWO₃付着蛍光体を用いた場合について説明したが、付着物としてW単体およびその他のW酸化物(WO₃、WO₂、W₂O₅など)はもとよりMo、Vおよびその酸化物におい

ても同様な効果が得られることは言うまでもない。

【発明の効果】

以上、説明したように本発明による蛍光表示管用蛍光体によれば、低速電子線の射突により励起発光するZnO:Zn蛍光体と、該ZnO:Zn蛍光体粒子の表面にW、Mo、Vおよびこれらの酸化物から選択された少なくとも一種類を付着させた蛍光体とを混合させることにより、発光輝度および寿命を適度に保持した耐環境性に優れた蛍光面が製造でき、蛍光表示管の特性向上とひいては用途拡大に貢献できることから、得られる効果は極めて大である。

特許出願人 伊勢電子工業株式会社
代理人 山川政樹